



DEUTSCHES PATENTAMT

PATENTSCHRIFT 1022 382

DBP 1 022 382

KL. 39 c 25/01

INTERNAT. KL. C 08 f

ANMELDETAG: 12. APRIL 1956

BEKANNTMACHUNG
DER ANMELDUNG
UND AUSGABE DER

AUSLEGESCHRIFT: 9. JANUAR 1958

AUSGABE DER
PATENTSCHRIFT: 22. MAI 1963WEICHTAB VON AUSLEGESCHRIFT

1 022 382

(F 20014 IV d / 39 c)

1

Gemäß der Veröffentlichung von Ziegler (Angew. Chemie, 67, S. 541 [1955]) lassen sich niedere Olefine mit Polymerisationsergermischungen aus Verbindungen der Übergangsmetalle der IV. bis VI. Gruppe und metallorganischen Verbindungen, vornehmlich des Aluminiums, bei mäßigen Drücken und Temperaturen zu hochmolekularen, für die Verarbeitung zu technischen Gebrauchsartikeln bevorzugt geeigneten Produkten polymerisieren. Derartige Verfahren werden als Niederdruckverfahren bezeichnet.

Gemäß Patent 1 019 466 ist vorgeschlagen, daß man die aus der Umsetzung von z. B. Titansalzen mit Aluminiumalkyl-Halogeniden entstehenden, in Kohlenwasserstoffen unlöslichen Salzen niedriger Wertigkeitsstufe des Titans vorteilhaft aus den Polymerisationsergermischungen isoliert, sie portionsweise oder kontinuierlich den Polymerisationsansätzen zufügt und mit metallorganischen Verbindungen, wie Alkyl-Aluminium-Chloriden, nach Belieben aktiviert. Hierbei entstehen vielfach Polymerisate mit hohen Molekulargewichten.

Mit Rücksicht auf die Empfindlichkeit der bei diesen Verfahren verwendeten Katalysatoren gegen hydrolysierende Einflüsse bemüht man sich, Spuren von Feuchtigkeit in Apparaturen, Lösungsmitteln und Monomeren soweit wie möglich auszuschließen.

Für viele technische Zwecke ist aber gerade die Herstellung von Polymerisaten mit kleineren Durchschnittsmolekulargewichten erwünscht.

Es wurde nun gefunden, daß man niedere Olefine, vorzugsweise Äthylen und/oder Propylen, in einem inerten flüssigen Polymerisationsmedium bei verhältnismäßig niedrigen Drücken unter Verwendung von Katalysatorsystemen aus einer metallorganischen Verbindung und mindestens einem Salz des Titans, von dem zumindest ein Teil im Polymerisationsmedium unlöslich ist, unter Zugabe geringer Mengen Wasser dadurch polymerisieren kann, daß man der Polymerisationsmischung das Wasser in einer Konzentration zusetzt, die, bezogen auf die im Polymerisationsmedium unlöslichen Salze des Titans, 0,5 bis 5 Molprozent beträgt.

Für die technische Ausnutzung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es gleichgültig, ob man den Wassergehalt der bei der Polymerisation verwendeten Substanzen (Lösungsmittel, Monomere) überwacht und gegebenenfalls so regelt, daß die für eine optimale Wirkung der Katalysatoren erforderliche Menge Wasser im Polymerisationsansatz vorhanden ist, oder ob man den nach Patent 1 019 466 verwendeten, im Polymerisationsmedium unlöslichen Salzen des Titans vor ihrer Verwendung als Polymerisationskatalysato-

Verfahren zur Polymerisation
von niederen Olefinen

Patentiert für:

Farbwerke Hoechst Aktiengesellschaft
vormals Meister Lucius & Brüning,
Frankfurt/M.

Dr.-Ing. Gerhard Seydel, Bad Soden (Taunus),
Dr. Claus Beermann, Dr. E. Junghanns
und Dr. Heinz Joachim Bahr,
Frankfurt/M.-Unterliederbach,
sind als Erfinder genannt worden

2

ren die für eine optimale Wirksamkeit erforderliche Wassermenge zusetzt.

Wenn man in der angegebenen Weise verfährt, läßt sich ein Maximum der Wirkung feststellen. Polymerisate, die auf diese Weise bei erhöhter Polymerisationsgeschwindigkeit entstehen, haben reduzierte Viskositäten (als Maß für die Molekulargewichte), die im technisch vielfach erwünschten Bereich liegen.

Beispiel 1

Die zunächst genannten Angaben beziehen sich auf die Durchführung der Polymerisation ohne Gegenwart von Wasser, d. h., sie dienen zu Vergleichszwecken. Ein Dispergiermittel, das z. B. aus aliphatischen gesättigten Kohlenwasserstoffen des Siedebereiches 80 bis 220° C besteht und das geeigneterweise (Aufbewahren, Aufkochen oder Destillieren über Trockenmitteln bei Überlagerung mit 100%igem Stickstoff) von Spuren gelösten Sauerstoffs und Wassers befreit und unter strömendem reinstem Stickstoff in eine Polymerisationsapparatur übergeführt wurde, wird mit Äthylen gesättigt, das durch Behandlung mit Trockenmitteln und einer verdünnten Lösung einer metallorganischen Verbindung in einem Kohlenwasserstoff ebenfalls von Spuren Sauerstoff und Feuchtigkeit befreit wurde. In dem Dispergiermittel wird Titantrichlorid suspendiert, das nach den Angaben in den Unterlagen des Patents 1 019 466 in sauerstoff- und wasserfreiem Dispergiermittel bei Überlagerung von 100%igem Stickstoff hergestellt wurde. Das Dispergiermittel wurde vorher auf die vorgesehene Poly-

merisationstemperatur, beispielsweise 60° C, erwärmt. Bei der Dosierung wird die Apparatur für die Herstellung des Titantrichlorids direkt mit der Polymerisationsapparatur verbunden. Gleichzeitig mit dem Titantrichlorid wird dem Dispergiermittel so viel Diäthylaluminiummonochlorid zugesetzt, daß das Molverhältnis Titan zu Aluminium bei 1 bis 2 : 1 liegt. Sofort beginnt sich Polymerisat abzuscheiden. Durch Zuleiten von weiterem sauerstoff- und feuchtigkeitsfreiem Äthylen wird der Gasdruck auf wenig über Normaldruck konstant gehalten. Die Äthylen-Aufnahmegeschwindigkeit steigt innerhalb von 30 bis 60 Minuten auf einen Wert, der von der Konzentration an Titantrichlorid und dem Molverhältnis Titan zu Aluminium abhängt (s. Tabelle).

Polymerisationsgeschwindigkeit von Äthylen mit Titantrichlorid und Diäthylaluminiummonochlorid unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit

Diäthylaluminiummonochlorid mMol/l	Titantrichlorid (mMol/l)					
	2	4	8	16	24	32
2	1,7	—	6,7	—	—	—
4	—	7	9,5	—	—	—
8	—	—	18	—	—	—
12,3	—	—	—	33,7	—	—
18,4	—	—	22	—	41,5	—
24,5	—	—	—	—	—	66

(Die Zahlen bedeuten g Polymerisat pro Liter Dispergiermittel und Stunde.)

Wenn so viel Polymerisat entstanden ist, daß sich die Suspension nicht mehr gleichmäßig rühren läßt, wird die Polymerisation durch Zusatz von etwas Aceton oder Butanol beendet. Die reduzierten Viskositäten der in bekannter Weise aufgearbeiteten Polymerisate, gemessen in 0,5%iger Lösung in Tetrahydronaphthalin, als Maß für den Polymerisationsgrad, liegen in allen Fällen bei und weit über 50. Die nachfolgenden Angaben betreffen ein erfindungsgemäßes Beispiel.

In einem wasserfreien Dispergiermittel gemäß den obigen Angaben wird Wasser bis zur Sättigung (25 mg/l bei 20° C, 125 mg/l bei 60° C) gelöst. Aus wassergesättigtem und absolut trockenem Dispergiermittel stellt man Lösungen mit beliebigen, sehr kleinen Mengen Wasser her. Zu diesem Dispergiermittel wird Titantrichlorid, gemäß den Angaben in den Unterlagen des Patents 1 019 466 und vorstehenden Angaben, unter vollständigem Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit hergestellt, in geeigneter Konzentration, z. B. 8 bis 10 mMol/l, zugesetzt. Die Suspension wird, mit reinstem Stickstoff überlagert, bei der vorgesehenen Polymerisationstemperatur, beispielsweise 60° C, 2 Stunden gerührt. Dann wird der Stickstoff durch Äthylen verdrängt und Diäthylaluminiummonochlorid im Molverhältnis Titan zu Aluminium 1 : 0,5 bis 1, in einer Portion oder gleichmäßig über die Dauer der Polymerisation verteilt, zugesetzt. Nach kurzer Zeit setzt die Polymerisation ein. Polymerisationsgeschwindigkeiten bis zu 100 bis 130 g Polymerisat pro Liter Dispergiermittel und Stunde werden erzielt,

wenn die Wassermenge 5 bis 50 mMol pro Mol Titantrichlorid beträgt. Die bei hoher Polymerisationsgeschwindigkeit gebildeten, nach Beendigung der Polymerisation in üblicher Weise aufgearbeiteten Polymerisate haben reduzierte Viskositäten zwischen 2 und 6.

Beispiel 2

Einer Suspension von Titantrichlorid, das gemäß den Angaben in den Unterlagen des Patents 1 019 466 und Beispiel 1 unter vollständigem Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit hergestellt wurde, mit einer Konzentration von 1 bis 2 Mol/l in einem inerten Dispergiermittel wird eine sehr kleine Menge Wasser in Form von Wasserdampf zugeführt, mit dem eingeleiteter sauerstofffreier Stickstoff schwach beladen ist. Die Zuführung erfolgt so langsam, daß das suspendierte Titantrichlorid gleichmäßig mit dem Wasserdampf reagiert. Die Behandlung wird beendet, wenn die zugeführte Menge Wasser 1,7 Molprozent des Titantrichlorids beträgt. Verwendet man das so behandelte Titantrichlorid in einer Konzentration von 8 mMol/l als Katalysator zur Polymerisation von Äthylen in einem inerten Dispergiermittel unter gleichzeitiger Verwendung von Diäthylaluminiumchlorid, so steigt alsbald die Polymerisationsgeschwindigkeit auf 130 g Äthylen pro Liter Dispergiermittel und Stunde.

Das gebildete Polymerisat hat eine reduzierte Viskosität von 4,5 (gemessen an einer 0,1%igen Lösung in Dekahydronaphthalin bei 135° C).

Durch entsprechende Verringerung der Titantrichlorid-Konzentration läßt sich erreichen, daß die Polymerisationsgeschwindigkeit technisch günstige Werte von 50 bis 100 g Polymerisat pro Liter und Stunde nicht übersteigt.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Polymerisation von niederen Olefinen, vorzugsweise des Äthylens und/oder Propylens, in einem inerten flüssigen Polymerisationsmedium bei verhältnismäßig niedrigen Drücken unter Verwendung von Katalysatorsystemen aus einer metallorganischen Verbindung und mindestens einem Salz des Titans, von dem zumindest ein Teil im Polymerisationsmedium unlöslich ist, unter Zugabe geringer Mengen Wasser, dadurch gekennzeichnet, daß der Polymerisationsmischung das Wasser in einer Konzentration zugesetzt wird, bezogen auf die im Polymerisationsmedium unlöslichen Salze des Titans, 0,5 bis 5 Molprozent beträgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Polymerisationsmedium verwendet, in dem die erforderliche Wassermenge gelöst ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die erforderliche Wassermenge mit den Monomeren zuführt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die nach Patent 1 019 466 verwendeten Salze des Titans von ihrer Verwendung als Polymerisationskatalysatoren mit der erforderlichen Menge Wasser behandelt.

In Betracht gezogene Druckschriften:
Deutsche Patentschrift Nr. 874 215;
ausgelegte Unterlagen des belgischen Patents 539 302.